

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

51

Int. Cl. 2:

C 07 D 251/04

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 G 18/18

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 16 416 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 16 416

21

Aktenzeichen: P 26 16 416.9

22

Anmeldetag: 14. 4. 76

23

Offenlegungstag: 3. 11. 77

31

Unionspriorität:

22 23 31

54

Bezeichnung:

Neue

1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazin-
Anlagerungsverbindungen und ihre Verwendung als
Trimerisierungskatalysatoren für Polyisocyanate

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Jarre, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr.; Kan, Peter T., Dipl.-Chem. Dr.;
6700 Ludwigshafen

DT 26 16 416 A 1

Patentansprüche

2616416

1. Anlagerungsverbindungen, bestehend aus
 - a) einem Mol eines 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazins und
 - b) ungefähr 6 Äquivalenten einer OH-aciden organischen Verbindung mit einem pK-Wert von 3 bis 10.
2. Anlagerungsverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazin, 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin verwendet.
3. Anlagerungsverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als OH-acide Verbindungen mit pK-Werten von 3 bis 10 organische Carbonsäuren oder Nitro- und/oder Halogen substituierte Phenole verwendet.
4. Anlagerungsverbindungen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Carbonsäuren aliphatische und/oder aromatische Mono- und/oder Dicarbonsäuren verwendet.
5. Anlagerungsverbindungen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als aliphatische und/oder aromatische Monocarbonsäuren Ameisensäure, Essigsäure und/oder Benzoesäure verwendet.
6. Anlagerungsverbindung gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Nitro- und/oder Halogen substituierte Phenole Trichlorphenol verwendet.
7. Anlagerungsverbindung gemäß Anspruch 1, bestehend aus einem Mol 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin und 6 Molen Essigsäure.

708844/0129

8. Verfahren zur Herstellung von Anlagerungsverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 Mol eines 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazins mit 5,5 bis ungefähr 6 Äquivalenten einer OH-aciden Verbindung mit einem pK-Wert von 3 bis 10 bei Temperaturen von 0 bis 60°C in Abwesenheit oder in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Lösungsmitteln mischt.
9. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls schwerentflammbaren, urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten und Polyolen in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Treibmitteln, Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Anlagerungsverbindungen, bestehend aus einem Mol eines 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazins und ungefähr 6 Äquivalenten einer OH-aciden organischen Verbindung mit einem pK-Wert von 3 bis 10 verwendet.
10. Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten aus aliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Anlagerungsverbindungen, bestehend aus
 - a) einem Mol eines 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazins und
 - b) ungefähr 6 Äquivalenten einer OH-aciden organischen Verbindung mit einem pK-Wert von 3 bis 10 verwendet.

BASF Aktiengesellschaft

M

Neue 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazin-
Anlagerungsverbindungen und ihre Verwendung als Trimerisie-
rungskatalysatoren für Polyisocyanate

Die Erfindung betrifft neue Anlagerungsverbindungen aus einem Mol 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazin und ungefähr 6 Äquivalenten einer OH-aciden organischen Verbindung mit einem pK-Wert von 3 bis 10 und die Verwendung derartiger Anlagerungsverbindungen zur Herstellung von urethan-gruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffen und isocyanurat-gruppenhaltigen Polyisocyanaten.

Es ist bekannt, daß Isocyanate mit Hilfe von Katalysatoren in Isocyanurate übergeführt werden können.

Die Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen ist ebenfalls nicht neu.

Hierbei werden üblicherweise Polyisocyanate in Gegenwart von Hilfsmitteln und Katalysatoren cyclisiert und polymerisiert und die erhaltenen isocyanatgruppenhaltigen Isocyanurate und Polymerisate mit Polyolen umgesetzt. Gegebenenfalls ist es auch zweckmäßig, die Tri- bzw. Polymerisation und Polyaddition der Polyisocyanate und Polyole gleichzeitig durchzuführen.

Besonderes technisches Interesse beansprucht in diesem Zusammenhang ferner die Polymerisation von organischen Polyisocyanaten zu Polymerisationsprodukten mit Isocyanuratstruktur und freien NCO-Gruppen. Hierbei ist es notwendig, die Isocyanuratbildung nach Erreichen des gewünschten Tri- bzw. Polymerisationsgrades abzustoppen. Dies gelingt u.a. durch Zersetzung oder Neutralisation der Katalysatoren. So können beispielsweise basische Katalysatoren durch Säuren, wie Salzsäure, neutralisiert werden.

- 2 -

In der vorliegenden Literatur werden zahlreiche Katalysatoren für die Cyclisierung und Polymerisation von Isocyanaten beschrieben. Als Beispiele seien genannt: starke Basen, wie quarternäre Ammoniumhydroxide, beispielsweise Benzyltrimethylammoniumhydroxid, Alkalimetallhydroxide, beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallalkoxide, beispielsweise Natriummethylat und Kaliumisopropylat, Trialkylphosphine, beispielsweise Triäthylphosphin, Alkylaminoalkylphenole, beispielsweise 2,4,6-Tris-(dimethylaminomethyl)-phenol, 3- und/oder 4-substituierte Pyridine, beispielsweise 3- oder 4-Methylpyridin, metallorganische Salze, beispielsweise Tetrakis(hydroxyäthyl)natriumborat, Friedel-Crafts-Katalysatoren, beispielsweise Aluminiumchlorid, Eisen-(III)-chlorid, Borfluorid und Zinkchlorid und Alkalimetallsalze von schwachen organischen Säuren und Nitrophenolaten, beispielsweise Kaliumoctoat, Kalium-2-Äthylhexoat, Kaliumbenzoat, Natriumpikrat und Phthalimidkalium. Trimerisierungskatalysatoren sind ferner die stark basischen N,N',N"-Tris-(dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine, beispielsweise das N,N',N"-Tris-(dimethyl-3-amino-propyl)-s-hexahydrotriazin und 2,4,6-Tris-(dialkanolamino)-s-triazine, beispielsweise 2,4,6-Tris(diäthanolamino)-s-triazin sowie Mischungen aus den genannten Triazinderivaten.

Zur Polymerisation von aromatischen Polyisocyanaten haben sich nach Angaben der US-PS 2 993 870 verschiedene Triazinderivate als Katalysatoren sehr gut bewährt. Nachteilig an den beschriebenen Katalysatoren ist, daß die Verbindungen teilweise schwer zugänglich sind; daß die Katalysatoren erst bei höheren Temperaturen wirksam werden; daß die Isocyanuratbildung ungenügend ist oder daß die Tri- und/oder Polymerisationsreaktion zu langsam oder zu schnell abläuft, d.h. daß der Reaktionsablauf nicht gesteuert und den maschinellen und örtlichen Gegebenheiten angepaßt werden kann.

Zur Überwindung dieser Nachteile werden in der deutschen Patentanmeldung P 22 25 017.3 zur Herstellung von urethan-gruppenhaltigen Polyisocyanuratschäumen Kokatalysatorsysteme beschrieben, bei denen 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-

709844/0128

hexahydrotriazine mit organischen Mono- oder Polycarbonsäuren, Polyesterolen mit Säurezahlen größer als 4 oder Halbestern von Polycarbonsäuren in solchen Mengen gemischt werden, daß das Molverhältnis von Triazin zu organischer Säurekomponente 10 : 1 bis 1 : 1 beträgt. Mit Hilfe dieser Cokatalysatorsysteme ist es möglich die Start- und Steigzeiten bei der Herstellung von Polyisocyanuratschaumstoffen den maschinellen und örtlichen Gegebenheiten anzupassen. Aber auch diese Cokatalysatorsysteme genügen teilweise nicht allen an sie gestellten Anforderungen. Da die Cokatalysatorsysteme Stoffmischungen sind, bereitet teilweise ihre Zudosierung zu den anderen Ausgangsstoffen gewisse Schwierigkeiten. Nachteilig ist ferner, daß die freien Säuren teilweise mit Isocyanaten langsam abreagierten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Katalysatoren zur Tri- und/oder Polymerisation von Polyisocyanaten zu entwickeln, die in gewissen Grenzen eine Variation der Start- und Steigzeiten bei der Herstellung von urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffen gestatten, die ferner die Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten mit definierten freien NCO-Gehalten ermöglichen und die oben genannten Nachteile nicht besitzen. Als Startzeit (cream-time) ist hierbei die Zeit der störungsfreien Vergießbarkeit der schaumfähigen Mischung zu verstehen, d.h. der zur Verfügung stehende Zeitabschnitt vom Vermischen bis zum Beginn einer sichtbaren Reaktion, in welchem Vermischen der Ausgangsstoffe, Austrag aus dem Mischorgan und Vergießen der Reaktionsmasse durchgeführt werden müssen. Die Steigzeit (rise time) wird definiert als die Zeit bis zum Erreichen des größten Schaumvolumens vom Beginn der Vermischung an gerechnet.

Überraschend wurden nun neue Katalysatoren gefunden, welche es ermöglichen urethangruppenhaltige Polyisocyanuratschaumstoffe mit gleichmäßig feinzelliger Porenstruktur, geringer Sprödigkeit und ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften, insbesondere sehr guten Druck- und Biegefestigkeiten herzustellen.

Die neuen Katalysatoren stellen spezielle, definierte Anlagerungsverbindungen dar.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Anlagerungsverbindungen, bestehend aus

- a) einem Mol eines 1,3,5-Tris(-N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazins und
- b) ungefähr 6 Äquivalenten einer OH-aciden organischen Verbindung mit einem pK-Wert von 3 bis 10.

Die neuen Anlagerungsverbindungen sind definierte chemische Verbindungen (Salze) und weisen gegenüber 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazinen und Cokatalysatorsystemen aus 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazinen und Carbonsäuren gemäß deutscher Patentanmeldung P 25 25 017.3 den Vorteil auf, daß sie "aktiver" sind, d.h. daß bei gleicher Reaktivität der Polyisocyanuratschaumstoffsysteme weniger Katalysator benötigt wird bzw. daß gleiche Katalysatormengen verkürzte Start- und Steigzeiten bewirken, Systemkomponenten, die Polyol, Flammenschutzmittel, insbesondere Tris- β -Chloräthylphosphat, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten in Gegenwart der Katalysatoren lagerstabiler sind und die Polyisocyanuratschaumstoffsysteme eine verbesserte Fließfähigkeit besitzen, so daß die Formulierungen für einen breiteren Anwendungsbereich geeignet sind und insbesondere auf Gebieten anwendbar sind, die lange Fließwege erfordern. Mit Hilfe der neuen Anlagerungsverbindungen als Katalysatoren können ferner Polyisocyanuratschaumstoffsysteme mit kurzen Startzeiten problemlos hergestellt werden.

Die als Katalysator bevorzugte Anlagerungsverbindungen bestehen beispielsweise aus 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin . 6 Ameisensäure, 1,3,5-Tris-(N,N-diäthylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin . 6 Essigsäure; 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin . 6 Äthyl-methylcapronsäure, 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydro-

709844/0128

triazin . 6 Benzoesäure, 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminoäthyl)-s-hexahydrotriazin . 3 Bernsteinsäure, 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin . 3 Bernsteinsäure, 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin . 3 Adipinsäure und 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin . 6 Trichlorphenol. Besonders bewährt hat sich und daher vorzugsweise verwendet wird ein Anlagerungsprodukt aus 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin . 6 Essigsäure.

Geeignete 1,3,5-Tris-(N,N'-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine zur Herstellung der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen sind beispielsweise 1,3,5-Tris-(N,N-dimethyl-2-aminoäthyl)-s-hexahydrotriazin, 1,3,5-Tris-(N,N-dimethyl-3-aminopropyl)-s-hexahydrotriazin, 1,3,5-Tris-(N,N-diäthyl-2-aminoäthyl)-s-hexahydrotriazin, 1,3,5-Tris-(N,N-diäthyl-3-aminopropyl)-s-hexahydrotriazin und 1,3,5-Tris-(N,N-dipropyl-2-aminoäthyl)-s-hexahydrotriazin. Für die erfindungsgemäßen Zwecke wird jedoch vorzugsweise 1,3,5-Tris-(N,N-dimethyl-3-amino-propyl)-s-hexahydrotriazin verwendet.

Diese Hexahydrotriazinkomponenten und ihre Herstellung sind bekannt und werden beispielsweise von Nicholas et al, Journal of Cellular Plastics 1 (1) 85, (1965) und von Graymore, Journal of the Chemical Society 1493 (1931) beschrieben.

Wie bereits erwähnt, besteht die andere Komponente der Anlagerungsverbindung aus einer OH-aciden organischen Verbindung mit einem pK-Wert von 3 bis 10, vorzugsweise von 4 bis 6.

Als OH-acide organische Verbindungen mit pK-Werten in diesem Bereich werden vorteilhaft substituierte Phenole, beispielsweise mit Nitrogruppen oder Chloratomen substituierte Phenole und vorzugsweise organische Carbonsäuren, beispielsweise cycloaliphatische, aromatische und insbesondere aliphatische Mono- und/oder Polycarbonsäuren verwendet. Im einzelnen seien als substituierte Phenole beispielhaft genannt: Nitrophenole,

wie 2,4- und 3,6-Dinitrophenol und o-, m- und p-Nitrophenol und Chlorphenole, wie 2,3-Dichlorphenol und insbesondere 2,4,6-Trichlorphenol.

Als organische Carbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: cycloaliphatische Mono- und Polycarbonsäuren, wie Cyclohexanmonocarbonsäure und ortho-Cyclohexandicarbonsäure, aromatische Mono- und Polycarbonsäuren wie Terephthalsäure und insbesondere Benzoesäure und vorzugsweise aliphatische Mono- und Polycarbonsäuren, wie Ameisensäure, Buttersäure, Valeriansäure, Äthyl-methyl-capronsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und vorzugsweise Essigsäure.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen werden die 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydro-triazine und die OH-aciden organischen Verbindungen mit pK-Werten von 3 bis 10 in solchen Mengenverhältnissen gemischt, daß pro Mol Triazin 5,5 bis 6, vorzugsweise ungefähr 6 Äquivalente der OH-aciden organischen Verbindung in der Reaktionsmischung vorliegen. Die Umsetzung wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 0°C bis 60°C, vorzugsweise 20 bis 40°C in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln oder sofern beide Ausgangskomponenten flüssig sind, vorzugsweise in Abwesenheit von inerten Lösungsmitteln durchgeführt. Als inerte Lösungsmittel seien beispielsweise genannt: Aceton, Acetonitril, Äthylacetat und vorzugsweise Dimethylformamid. Die neuen Anlagerungsverbindungen können zum Teil durch Auskristallisierenlassen, teilweise durch Abtrennen des Lösungsmittels oder durch Ausfällen isoliert werden.

Die erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen sind ölige Substanzen oder kristallisierte Verbindungen, die beispielsweise durch Elementaranalyse, charakterisiert werden können.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen als Katalysatoren gelingt es auf einfache Weise, organische Polyisocyanate, insbesondere auch aliphatische Diisocyanate zu tri- und/oder zu polymerisieren.

708844/0129

Ein anderer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls schwerentflammaren, urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffen durch Umsetzung von organischen Polyisocyanaten und Polyolen in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls Treibmitteln, Hilfsmitteln und Zusatzstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysator eine Anlagerungsverbindung bestehend aus einem Mol eines 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazins und ungefähr 6 Äquivalenten einer OH-aciden organischen Verbindung mit einem pK-Wert von 3 bis 10 verwendet.

Zur Herstellung der gegebenenfalls schwerentflammaren, urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffe werden im allgemeinen 0,5 bis 10 Gewichtsteile, vorzugsweise 1 bis 3 Gewichtsteile der neuen Anlagerungsverbindungen als Katalysator pro 100 Gewichtsteile organisches Polyisocyanat verwendet.

Neben den erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen ist es in vielen Fällen nützlich als Katalysatoren zusätzlich Verbindungen zu verwenden, die die Polyurethanbildung aus Polyolen und Polyisocyanaten beschleunigen. Geeignet sind hierzu beispielsweise tert. Amine, wie 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und N,N-Dimethylbenzylamin, gewisse organische Metallverbindungen, wie Stannooctoate und Dibutylzinndilaurate und Mischungen aus tertiären Aminen und Zinnverbindungen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen gegebenenfalls schwerentflammaren urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffe eignen sich organische Polyisocyanate der Formel



worin R mehrwertige aliphatische, alkylaromatische oder aromatische organische Reste oder gemischte Reste dieser Art und n eine ganze Zahl bedeuten, deren Wert der Valenzzahl von R entspricht und wenigstens zwei beträgt. Zu typischen organi-

709844/0129

schen Polyisocyanaten für die erfindungsgemäßen Zwecke gehören beispielsweise aromatische Polyisocyanate, wie 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanate, 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanate, Triphenylmethan-triisocyanate, Biphenyl-diisocyanate, m- oder p-Phenylen-diisocyanat und 1,5-Naphthylendiisocyanat und aliphatische Polyisocyanate, wie Isophorondiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden die rohen und reinen Toluylendiisocyanate und Mischungen aus 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat und Polyphenyl-polymethylenpolyisocyanaten. Die Polyisocyanate können einzeln oder als Gemische zur Anwendung kommen.

Polyisocyanuratschaumstoffe können mit oder ohne Zusatz von Polyolen hergestellt werden. Bei Verwendung der üblichen Katalysatoren in Abwesenheit von Polyolen werden hierbei vorwiegend spröde Schaumstoffe erhalten, die für technische Verwendungszwecke überwiegend unbrauchbar sind. Aus diesem Grunde werden zur Herstellung der Polyisocyanuratschaumstoffe in Gegenwart der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen als Katalysatoren vorzugsweise Polyole als Ausgangskomponente mitverwendet.

Polyole, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen urethan-gruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffe verwendet werden können, sind z.B. monomere Polyole, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Zuckeralkohole, Saccharose und Polyole mit höherem Molekulargewicht, die bevorzugt verwendet werden, wie Polyätherole und/oder Polyesterole.

Geeignete Polyätherole können dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das mehrere aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Geeignete Alkylenoxide sind z.B. Äthylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen ver-

709844/0129

wendet werden. Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser; Phosphorsäure; Amine, wie Ammoniak, Hydrazin, Äthylendiamin, Hexamethylen-diamin, Toluylen-diamin, Diaminodiphenylmethan und Melamin; Aminoalkohole, wie Mono- und Di-äthanolamin; Polycarbonsäuren, wie Adipinsäure, Tetrachlorphthalsäure, Tetrabromphthalsäure und Terephthalsäure und Polyhydroxylverbindungen, wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Diäthylenglykol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit und Saccharose. Die Polyalkylenäther, die geradkettig, teilverzweigt oder verzweigt sein können, besitzen Molekulargewichte von 300 bis 10 000, vorzugsweise von 400 bis 3 000, und Hydroxylzahlen von 30 bis 800, vorzugsweise von 35 bis 400.

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Säuren können einzeln oder als Gemisch verwendet werden. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Carbonsäuren die entsprechenden Carbonsäurederivate, wie Carbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole, wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3 und 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan und Polyole, wie Pentaerythrit, Sorbitol und Saccharose. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die Polyole allein oder als Mischungen in verschiedenen Mengen verwendet werden. Die Polyesterpolyole, die gerad- oder verzweigt-kettig, di- oder polyfunktionell aufgebaut sein können, besitzen Molekulargewichte von 500 bis 5 000, vorzugsweise von 800 bis 3000 und Hydroxylzahlen von 30 bis 500, vorzugsweise von 40 bis 250.

Besonders geeignet und vorzugsweise verwendet zur Herstellung von schwerentflammaren urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffen werden Polyesterole, die durch Kondensation von aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen und einer Diolmischung aus gegebenenfalls substituierten und/oder Äthergruppen enthaltenden aliphatischen Diolen mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen und halogensubstituierten aromatischen Diolen der Formel



in der bedeuten:

- A einen halogensubstituierten Phenylen-, Naphthylen- oder Diphenylenrest,
- R einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der wenigstens eine Hydroxylgruppe gebunden enthält
- und
- R' ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

hergestellt werden. Derartige Polyesterole, die Molekulargewichte von 800 bis 3000, vorzugsweise 800 bis 2000 und Hydroxylzahlen von 140 bis 35, vorzugsweise von 140 bis 56, besitzen, werden in der deutschen Patentanmeldung P 24 38 369.5 beschrieben.

Zu Treibmitteln, welche gegebenenfalls im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, gehört Wasser, das mit Isocyanatgruppen unter Bildung von Kohlendioxid reagiert. Die Wassermengen, die zweckmäßigerweise verwendet werden können, betragen 0,1 bis 2 %, bezogen auf das Gewicht an Polyisocyanat. Gegebenenfalls können auch größere Wassermengen verwendet werden, jedoch vorzugsweise dann nicht, wenn die thermische Stabilität oder die Wärmeisolationseigenschaften von besonderer Bedeutung sind.

Andere verwendbare Treibmittel sind niedrigsiedende Flüssigkeiten, die unter dem Einfluß der exothermen Polymerisationsreaktion verdampfen. Geeignet sind Flüssigkeiten, welche gegenüber dem organischen Polyisocyanat inert sind und Siedepunkte von nicht über 100°C bei Atmosphärendruck, vorzugsweise zwischen -40 und +50°C, aufweisen. Beispiele derartiger, vorzugsweise verwendeter Flüssigkeiten sind halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Trichlorfluormethan, Dichlorfluormethan, Dichlormonofluormethan, Dichlortetrafluoräthan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan. Auch Gemische dieser niedrig siedenden Flüssigkeiten untereinander und/oder mit anderen substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffen können verwendet werden.

Die zweckmäßigste Menge an niedrig siedender Flüssigkeit zur Herstellung von Halbhart- und Hartschaumstoffen hängt ab von der Schaumdichte, die man erreichen will, sowie gegebenenfalls von der Mitverwendung von Wasser. Im allgemeinen liefern Mengen von 5 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf 100 Gewichtsteile organisches Polyisocyanat, zufriedenstellende Ergebnisse.

Der Reaktionsmischung können auch noch Hilfsmittel und Zusatzstoffe einverleibt werden. Genannt seien beispielsweise Stabilisatoren, Hydrolysensschutzmittel, Porenregler, fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, oberflächenaktive Stoffe, Weichmacher und Flammenschutzmittel.

In Betracht kommen beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, welche zur Unterstützung der Homogenisierung der Ausgangsstoffe dienen und gegebenenfalls auch geeignet sind, die Zellstruktur der Schaumstoffe zu regulieren. Genannt seien beispielhaft Siloxan-Oxyalkylen-Mischpolymerisate und andere Organopolysiloxane, oxäthylierte Alkylphenole, oxäthylierte Fettalkohole, Paraffinöle, Rizinusöl- bzw. Rizinolsäure-Ester und Türkischrotöl, die in Mengen von 0,2 bis 6 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Polyisocyanat angewandt werden.

Es kann auch vorteilhaft sein, einen Weichmacher in das Reaktionsgemisch einzubeziehen, so daß die Neigung zur Sprödigkeit in den Produkten verringert wird. Es können übliche Weichmachungsmittel verwendet werden, doch ist es besonders zweckmäßig, solche Mittel zu verwenden, die Phosphor und/oder Halogenatome enthalten und dadurch die Flammfestigkeit der Polyisocyanuratschaumstoffe zusätzlich vergrößern. Zu solchen Mitteln gehören Trikresylphosphat, Tris-2-chloräthylphosphat, Tris-chlorpropylphosphat und Tris-2,3-dibrompropylphosphat.

Außer den bereits genannten halogensubstituierten Phosphaten können auch anorganische Flammenschutzmittel, wie Antimontrioxid, Arsenoxid, Ammoniumphosphat und Calciumsulfat zum Flammfestmachen der urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffe verwendet werden. Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen 5 bis 50 Gewichtsteile, vorzugsweise 5 bis 25 Gewichtsteile der genannten Flammenschutzmittel für jeweils 100 Gewichtsteile an organischem Polyisocyanat zu verwenden.

Die urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffe werden nach dem Präpolymer- und vorzugsweise nach dem one shot-Verfahren hergestellt. Hierzu werden die Polyisocyanate mit den Polyolen bei Temperaturen von 10 bis 50°C, vorzugsweise 15 bis 28°C, in solchen Mengenverhältnissen zur Umsetzung gebracht, daß pro Hydroxylgruppe des Polyols 6 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 NCO-Gruppen des Polyisocyanates in der Reaktionsmischung vorliegen. Bei Verwendung einer Mischkammer mit mehreren Zulaufdüsen können das Polyisocyanat, das Polyol, der Katalysator sowie gegebenenfalls das Treibmittel, die Hilfsmittel und Zusatzstoffe als Einzelstoffe zugeführt und in der Mischkammer intensiv vermischt werden. Es ist jedoch auch möglich, den Katalysator, das Treibmittel, die Hilfsmittel und Zusatzstoffe zunächst mit den Hauptkomponenten Polyisocyanat oder Polyol zu mischen, anschließend die Produktmischung mit dem Polyol bzw. Polyisocyanat in der Mischkammer intensiv zu vermischen und die schaumfähige Mischung aufschäumen zu lassen.

Die gemäß der Erfindung hergestellten urethangruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffe besitzen Dichten von 15 bis 400 kg/m³, vorzugsweise 30 bis 80 kg/m³ und zeichnen sich durch eine gleichmäßig feinzellige Porenstruktur, geringe Sprödigkeit, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und eine sehr gute Thermostabilität und gegebenenfalls Flammbeständigkeit aus. Die Produkte können beispielsweise als Isoliermittel verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten aus aliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysator Anlagerungsverbindungen, bestehend aus

- a) einem Mol eines 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazins und
- b) ungefähr 6 Äquivalenten einer OH-aciden organischen Verbindung mit einem pK-Wert von 3 bis 10 verwendet.

Überraschend zeigte sich, daß mit Hilfe der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen als Katalysatoren auch aliphatische Diisocyanate unter milden Reaktionsbedingungen tri- und/oder polymerisiert werden können.

Zur Herstellung der Isocyanuratringe enthaltenden Polyisocyanate werden im allgemeinen 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 3 Gewichtsteile der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindung als Katalysator pro 100 Gewichtsteile organisches Diisocyanat angewendet.

Die neuen Anlagerungsverbindungen zur Herstellung von Isocyanuratringe enthaltenden Polyisocyanaten werden vorzugsweise zur Tri- und/oder Polymerisation von aliphatischen Diisocyanaten verwendet. Es ist jedoch auch möglich Mischungen aus aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten gemeinsam zu tri- bzw. polymerisieren. Die Anlagerungsverbindun-

709844/0129

gen werden vorteilhaft dann als Katalysatoren angewandt, wenn die Molverhältnisse von aliphatischen zu aromatischen Diisocyanaten von 0,2 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 3 betragen.

Aliphatische Diisocyanate, die mit Hilfe der neuen Anlagerungsverbindungen polymerisiert werden können, sind beispielsweise Butandiisocyanat, Pentandiisocyanat, Heptandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, (Isophorondiisocyanat), 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6. Derartige Diisocyanate werden beispielsweise in Liebigs Ann. d. Chemie 562, Seiten 121 ff. (1949) beschrieben. Aromatische Diisocyanate, die getrennt oder gegebenenfalls gemeinsam mit den aliphatischen Diisocyanaten tri- und/oder polymerisiert werden können, sind beispielsweise m- und p-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat und 2,4-, 2,2- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat. Vorzugsweise tri- und/oder polymerisiert werden Mischungen aus Hexamethylen-diisocyanat und 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat und Mischungen aus Hexamethylen-diisocyanat und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Zur Herstellung der Isocyanuratgruppen haltigen Polyisocyanate werden die aliphatischen oder gegebenenfalls Mischungen aus aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten bei 0° bis 150°C mit dem Katalysator versetzt; anschließend läßt man bei diesen Temperaturen, vorzugsweise jedoch bei 20 bis 80°C, insbesondere bei 30 bis 60°C reagieren, bis die gewünschte NCO-Zahl erreicht ist. Üblicherweise liegt die Reaktionszeit zwischen 0,1 und 16 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 und 4 Stunden. Die Tri- und/oder Polymerisation kann in Abwesenheit oder in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Als Lösungsmittel lassen sich solche verwenden, die mit Isocyanaten nicht reagieren, wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol, Aceton, Methyläthylketon, Äthylacetat, Butylacetat, Tetrahydrofuran, Dioxan, Toluol und Xylol.

Nach Erreichen der gewünschten NCO-Zahl bricht man die Reaktion durch einen geeigneten Zusatz, der den Katalysator deaktiviert ab. Als Desaktivierungsmittel eignen sich u.a. starke Säuren oder Carbonsäurehalogenide. Genannt seien beispielsweise Säuren, wie Phosphorsäure und Salzsäure und Carbonsäurehalogenide, wie Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Toluolsulfochlorid. Im allgemeinen wird die Tri- und/oder Polymerisationsreaktion durch Zusatz von ungefähr 1 bis 20 Säure- und/oder Carbonsäurehalogenidäquivalent pro Äquivalent Katalysator wirksam beendet.

Nach Abbruch der Reaktion können die nicht umgesetzten monomeren Diisocyanate und gegebenenfalls die Lösungsmittel unter schonenden Bedingungen entfernt werden. Das läßt sich durch Hochvakuumdestillation in geeigneten Verdampfern oder durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln erreichen, in denen nur die monomeren Diisocyanate, nicht jedoch die tri- und/oder polymeren Polyisocyanate löslich sind, z.B. mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen als Katalysator hergestellte isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanate besitzen Gesamt-NCO-Gehalte von 20 bis 40 %. Es handelt sich um nichtflüchtige, bei Raumtemperaturen feste Harze oder viskose Flüssigkeiten, die sich in einer Reihe organischer Lösungsmittel lösen. Dazu gehören beispielsweise Äthylacetat, Butylacetat, Äthylglykolätheracetat, Aceton, Cyclohexanon, Dichlormethan und Chlorbenzol.

Die isocyanuratgruppenhaltigen Polyisocyanate sind wertvolle Ausgangsstoffe zur Herstellung von Polyester- und Polyätherlacken, Einkomponenten-polyurethanlacken, Polyurethan-Gießharzen, -Elastomeren, -Schaumstoffen und -Klebstoffen.

Die in den Beispielen genannten Teile beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiele 1 bis 9

Allgemeine Verfahrensvorschrift zur Herstellung der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen.

Zu einem Mol 1,3,5-Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazin läßt man unter Rühren und Kühlen bei Temperaturen unter 40°C 6 Äquivalente der OH-aciden organischen Verbindung zutropfen. Feste OH-acide organische Verbindungen werden vor der Umsetzung in Dimethylformamid bis zur Sättigung gelöst. Nach beendeter Zugabe ist die Reaktion abgeschlossen. Sofern die Ausgangskomponenten in nichtäquivalenten Mengen eingesetzt werden, wird dies an der Bildung zweier Phasen erkannt. Wird die Umsetzung in Gegenwart von Lösungsmitteln durchgeführt, so wird dieses unter vermindertem Druck abdestilliert. Die erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen können durch Extraktion mit unpolaren Lösungsmitteln, wie Äthern, Tetrachlorkohlenstoff oder Hexan gereinigt werden.

Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen verwendeten Ausgangskomponenten, die Mengenverhältnisse, gegebenenfalls das Lösungsmittel und die erhaltenen Endprodukte sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Herstellung der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindungen

Beispiel		CH-acide organische Verbindung	Menge (Mol.)	Art	Menge (Mol.)	Art	Menge Gew.- Teile	Elementaranalyse der Anlagerungsverbindung, bestehend aus einem Mol α-Benzylhydracridin und 6 Äquivalenten der CH-aciden organischen Verbindung										Viskosität 25°	Refraktions- index n _D 20°
	R							C	H	O	N	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	Sup.			
1		Essigsäure	1	-	6	-	-	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	155-165° unter Zerr.	1,4757	1,4757	
2		Ameisensäure	1	-	6	-	-	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	30-35° unter Zerr.	1,4902	1,4902	
3		Nitroäthyl-oxymethylen	1	-	6	-	-	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	200-210° unter Zerr.	1,4647	1,4647	
4		Benzoesäure	1	Dimethylformamid	6	57 flüssig	57 flüssig	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	-	-	-	
5		Brenztraubensäure	1	Dimethylformamid	3	53 flüssig	53 flüssig	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	-	-	-	
6		Adipinsäure	1	Dimethylformamid	3	56 flüssig	56 flüssig	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	-	-	-	
7		Trichlorphenol	1	Dimethylformamid	6	67 flüssig	67 flüssig	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	-	-	-	
8		Essigsäure	1	-	6	-	-	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	170-175° unter Zerr.	1,4746	1,4746	
9		Essigsäure	1	-	6	-	-	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	ber. g	gef. g	158-165° unter Zerr.	1,4728	1,4728	

709844/0129

19

2616416

Beispiele 10 bis 15

Zur Bestimmung der Katalysatoraktivität im Exothermtest werden die Anlagerungsverbindungen, gelöst in 5 ml Dimethylformamid, bei Zimmertemperatur mit 80 g 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat umgesetzt. Die exotherme Isocyanuratisierung wird durch Temperaturmessung verfolgt. Als Katalysatoren wurden Anlagerungsverbindungen des 1,3,5,-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazins (HHT) verwendet. Die erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Bei- spiel	Katalysator Art	Menge [g]	pK-Wert der OH- aciden Verbin- dung	Zeit bis zum Er- reichen des max. Exotherms R max [sec]	Maximale Tempera- turerhö- hung Δt [°C]
10	HHT. 6 Essig- säure	0,5	4,75	90	81,4
11	HHT . 6 Ameisen- säure	0,45	3,75	95	83,6
12	HHT . 6 Äthyl- methylcapron- säure	0,9	4,8	250	71,7
13	HHT . 6 Benzoe- säure	0,8	4,2	470	97,5
14	HHT . 3 Adipin- säure	0,55	4,4	200	78,5
15	HHT . 6 Trichlor- phenol	1,1	6,0	260	60,5
Ver- gleichs- bei- spiele	HHT	0,25	-	680	58
	HHT	0,5	-	550	80

Beispiele 16 bis 24

Allgemeine Verfahrensvorschrift zur Herstellung von urethan-
gruppenhaltigen Polyisocyanuratschaumstoffen:

Zu einer Mischung aus

- 8 g Polyol
- 8 g Tris- β -chloräthylphosphat
- X g der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindung
- 0,5 g eines Siloxan-Polyoxyalkylen-Mischpolymerisats
(Handelsprodukt DC 193 der Dow Corning Corp.) und
- 10 g Trichlorfluormethan

fügt man unter Rühren bei Raumtemperatur

- 40 g eines Gemisches aus Diisocyanatodiphenylmethanen
und Polyphenylpolymethylen-polyisocyanaten.

Die schaumfähige Mischung läßt man anschließend in einem
konischen 1000 ml Becher mit einem Durchmesser von 8 cm am
Boden und 12 cm oberen Rand aufschäumen und ermittelt hier-
bei die Start- und Steigzeiten.

Die Art und Menge der als Katalysator verwendeten erfin-
dungsgemäßen Anlagerungsverbindung (als 1,3,5-Tris-(N,N-
dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazin wurde in den Beispielen
stets 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydro-
triazin (HHT) verwendet), die Art des Polyols und die erhal-
tenen Start- und Steigzeiten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Herstellung von urethangruppenhaltigen Polyisocyanatgeschmstoffen:

Bei- spiel	Anlagerungsverbindung (als Katalysator) Art	Menge [g]	Polyol	Startzeit [sec]	Steigzeit [sec]
16	HET - 6 Essigsäure	1	Adipinsäure-Diäthylenglykol-N,N'-Bis- (Ethanol-2)-diaminoacetylchloridphenyl- Polyester, Molegewicht ca. 2000	12	55
17	HET - 6 Ameisensäure	0,9	Adipinsäure-Diäthylenglykol-N,N'-Bis- (Ethanol-2)-diaminoacetylchloridphenyl- Polyester, Molegewicht ca. 2000	53	90
18	HET - 6 Äthyl-methyl- oxycarbonylsäure	1,9	Adipinsäure-Diäthylenglykol-N,N'-Bis- (Ethanol-2)-diaminoacetylchloridphenyl- Polyester, Molegewicht ca. 2000	8	85
19	HET - 6 Trichlorphenol	5,7	Adipinsäure-Diäthylenglykol-N,N'-Bis- (Ethanol-2)-diaminoacetylchloridphenyl- Polyester, Molegewicht ca. 2000	4	84
20	HET - 6 Essigsäure	1	Adipinsäure-Diäthylenglykol-Triäthylol- propan-Polyester, Molegewicht ca. 2000	13	80
21	HET - 6 Essigsäure	1	Adipinsäure-Äthylenglykol-Polyester Molegewicht 1000	8	73
22	HET - 6 Essigsäure	1	Polyätherol auf Basis Triäthylol- propan-Säure-Propylenoxid Molegewicht ca. 600	15	100
23	HET - 6 Essigsäure	1	Polyätherol auf Basis Sorbit-Propylen- oxid, Molegewicht ca. 700	12	85
24	HET - 6 Essigsäure	1	Polyätherol auf Basis Äthylendiamin- Propylenoxid, Molegewicht 500	8	68
Vergleichs- beispiel	HET	0,5	analog Beispiel 16	190	500
Vergleichs- beispiel	HET	1,2	analog Beispiel 16	100	320

Beispiele 25 bis 30

Allgemeine Verfahrensvorschrift zur Herstellung von Isocyanuratgruppen haltigen Polyisocyanaten

150 g Hexamethylen-diisocyanat werden mit X g der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindung als Katalysator bei 50°C trimerisiert. Der NCO-Gehalt der Reaktionsmischung sank hierbei von ca. 50 % laufend ab. Die Trimerisierung wird durch Zugabe von Benzoylchlorid abgebrochen und danach wird das überschüssige monomere Hexamethylen-diisocyanat mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers unter vermindertem Druck bei ca. 1 mm Hg abgetrennt. Die Umlauftemperatur des Heizmedium bei der Destillation betrug 180°C. Man erhält ein gelbliches isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat.

Die Art und Menge der erfindungsgemäßen Anlagerungsverbindung, die auf Basis 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin (HHT) hergestellt wurde, und die NCO-Gehalte der Reaktionsmischung in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Die Reaktion wird beim gewünschten NCO-Gehalt durch Zusatz von Benzoylchlorid abgestopt.

Als Vergleichsbeispiel wurde ferner Hexamethylen-diisocyanat in Gegenwart eines Cokatalysatorsystems, bestehend aus einer Mischung aus 1,3,5-Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-hexahydrotriazin und 6 Molen Essigsäure trimerisiert. Das Vergleichsbeispiel zeigt, daß die Trimerisierung deutlich langsamer verläuft, wenn anstelle der Anlagerungsverbindung die Einzelkomponenten als solche verwendet werden.

24

a.z. 31.04.0
2616416

Tabelle 4

Trimerisierung von Hexamethyldisocyanat:

Bei- spiel	Anlagerungsverbindung Art	Menge [g]	entspricht HMT rein [g]	1 [g]	HCO-Gehalte nach 1 [g]	6 Stunden [g]
25	HMT + 6 Essigsäure	3,7	1,85	38	29,5	25,5
26	HMT + 6 Methyläthyl- capronsäure	3,4	0,92	43,3	31,2	27,2
27	HMT + 6 Methyläthyl- capronsäure	6,8	1,85	28,9	25,6	-
28	HMT + 6 Benzoesäure	2,8	0,9 *	47,2	35,0	27,8
29	HMT + 6 Benzoesäure	4,9	1,8 *	45,8	26,4	23,2
30	HMT + 6 Trichlorphenol	4,5	0,9 *	28,6	21,6	20,9
Vergleichs- beispiel	HMT	3,7		45,9	39,2	33,8
Vergleichs- beispiel	HMT	1,6		47,7	46,1	44,4
Vergleichs- beispiel	Cokatalysatorsystem bestehend aus HMT und Essigsäure	1,8	1,8	43,9	39,6	39
		1,9				

* in Dimethylformamid

- 25 -

709844/0128